

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-370118

(43)Date of publication of application : 22.12.1992

(51)Int.Cl.

C08J 5/18  
B65D 65/40  
C08J 5/18  
C08K 3/10  
C08L 23/00  
C08L 23/08  
C08L 29/04  
C08L 31/04  
C08L 67/02  
// C08L 23:02  
C08L 67:02

(21)Application number : 03-171628

(22)Date of filing : 17.06.1991

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(72)Inventor : TOMATSURI TAKEO  
KATO SHUNICHI  
KATO TAKEO  
UMEYAMA HIROSHI  
MASUDA NAOMI

**(54) FILM HAVING OXYGEN BARRIER PROPERTY AND PACKING MATERIAL HAVING OXYGEN BARRIER PROPERTY****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a packing material having high oxygen barrier properties than EVOH, not deteriorating oxygen barrier properties with water.

**CONSTITUTION:** A composition consisting of a saponified ethylene-vinyl acetate copolymer and a metallic compound is dispersed into a polyolefin or a polyester to give a film having oxygen barrier properties comprising a polymer resin composition or the composition is dispersed into the polyolefin or polyester and orientated to give a film having oxygen barrier properties. A packing material having oxygen barrier properties is obtained from these films having oxygen barrier properties.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-370118

(43) 公開日 平成4年(1992)12月22日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C E S	9267-4F		
B 6 5 D 65/40	E	9028-3E		
C 0 8 J 5/18	C F D	9267-4F		
C 0 8 K 3/10	K E A	7167-4J		
C 0 8 L 23/00				

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-171628

(22) 出願日 平成3年(1991)6月17日

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 戸祭 丈夫

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 加藤 俊一

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 加藤 武男

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 市之瀬 官夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素バリアー性フィルム及び酸素バリアー性包装材料

(57) 【要約】

【目的】 EVOHよりもより高い酸素バリアー性を有し且つ水分による酸素バリアー性の劣化をきたさない。

【構成】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物と金属化合物からなる組成物をポリオレフィンまたはポリエステル中に分散してなる高分子樹脂組成物からなる酸素バリアー性フィルム又は上記組成物をポリオレフィン又はポリエステル中に分散したのち延伸してなる酸素バリアー性フィルム及びこれらの酸素バリアー性フィルムからなる酸素バリアー性包装材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物と金属化合物からなる組成物をポリオレフィンまたはポリエステル中に分散してなる高分子樹脂組成物からなる酸素バリアー性フィルム。

【請求項2】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物と金属化合物からなる組成物をポリオレフィンまたはポリエステル中に分散したのち延伸してなる酸素バリアー性フィルム。

【請求項3】 請求項1又は請求項2記載の酸素バリアー性フィルムからなる酸素バリアー性包装材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は酸素バリアー性に優れた高分子樹脂フィルムに関し、詳しくはエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物とポリオレフィン又はポリエステルとからなる酸素バリアー性に優れた高分子樹脂フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下、EVOHと略称する）は、酸素バリアー性に優れることは従来よく知られている。また、この樹脂は水分により酸素バリアー性が劣化することも知られている。このため、これらの樹脂を優れた酸素バリアー性を保持しつつ使用するため、通常は該樹脂の両面を接着性樹脂を介して水蒸気バリアー性に優れたポリオレフィン等で被覆して用いられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の如く、多層構造のフィルムとすることなく、EVOHよりもより高い酸素バリアー性を有し且つ水分による酸素バリアー性の劣化をきたさない酸素バリアー性フィルムの提供を第1の目的とする。

【0004】 第2の目的は上記酸素バリアー性フィルムを用いた酸素バリアー性に優れた包装材料を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は前記課題に鑑みて鋭意研究の結果、本発明の上記目的は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物と金属化合物からなる組成物をポリオレフィンまたはポリエステル中に分散してなる高分子樹脂組成物からなる酸素バリアー性フィルム又は上記組成物をポリオレフィン又はポリエステル中に分散したのち延伸してなる酸素バリアー性フィルム及びこれらの酸素バリアー性フィルムからなる酸素バリアー性包装材料を提供することにより達成されることを見出した。

【0006】 以下に本発明を更に詳細に説明する。

【0007】 本発明に用いるEVOHとしては、エチレン含有量が29～48モル%、ケン化度が99～100モ

ル%のものが酸素バリアー性の効果の面で好ましい。

【0008】 本発明に用いられるポリオレフィンとしては、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のポリエチレン、ポリプロピレンのホモあるいはブロックポリマー又はランダム共重合体、ポリブテン、エチレン- $\alpha$ オレフィン（炭素原子数3以上）共重合体等が挙げられる。なお、ポリオレフィン中の酸化防止剤含有量は500ppm以下が好ましい。

【0009】 また、ポリエステルとしては具体的には、（1）主としてテレフタル酸を含む2種以上の二塩基酸と二価アルコールとの共縮重合体、（2）テレフタル酸と2種以上の二価アルコールとの共縮重合体、（3）ポリエチレンテレフタレート又は前記（1）若しくは（2）の共縮重合体と変性ポリオレフィンのポリマーアロイが挙げられる。

【0010】 テレフタル酸とのコモノマー成分として含むことのできる他の二塩基酸としてはイソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂環族ジカルボン酸；アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等の脂肪族ジカルボン酸；p- $\beta$ -ヒドロキシエトキシ安息香酸、p-オキシ安息香酸、 $\epsilon$ -オキシカプロン酸等のオキシ酸等が挙げられる。

【0011】 また、二価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-ジシクロヘキサジメタノール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、ジエチレングリコール、1,1-シクロヘキサジメチロール、1,4-シクロヘキサジメチロール、2,2-ビス（4- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル）プロパン、ビス（4- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル）スルホンシクロヘキサジオール、1,4-ビス（ $\beta$ -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1,3-ビス（ $\beta$ -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン等のグリコール類等が挙げられる。

【0012】 変性ポリオレフィンとしてはエチレンと不飽和カルボン酸若しくはそのエステルとの共重合体、又はアイオノマーが挙げられる。不飽和カルボン酸若しくはそのエステルとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル等が挙げられる。エチレンと不飽和カルボン酸若しくはそのエステルとの共重合体としては、不飽和カルボン酸の含有量が3～20重量%であるものが好ましく、エステルの場合はエステル成分の含有量が1～20重量%であるものが好ましい。

【0013】 本発明においては上記ポリエステル樹脂に

核剤又は種々の添加剤、例えば滑剤、アンチブロッキング剤、安定剤、防曇剤、着色剤等を含有してもよい。このような核剤としては2~10 $\mu\text{m}$ の粒径を有するポリオレフィン類又は無機物の微粒子が用いられる。ポリオレフィン類としては例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられ、無機物としては例えばカーボンブラック、タルク、石膏、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、二酸化チタン、グラファイト、粉末ガラス、粉末金属等が挙げられる。

【0014】本発明に用いられる金属化合物とは、ポリオレフィン又はEVOHの酸素酸化を促進させることにより、ポリオレフィン又はポリエステルを浸透透過しようとする酸素をポリオレフィン又はEVOHと反応させ、酸素透過率を低下させ、結果としてポリオレフィン又はポリエステルの酸素バリア性を向上せしめるものであればよく、このような金属化合物としては好ましくは遷移金属の化合物等からなる金属触媒が用いられる。このような遷移金属の場合、金属イオンが酸化状態から還元状態、還元状態から酸化状態へと遷移する過程で酸素とポリオレフィン又はEVOHが反応することにより酸化触媒として作用すると思われる。

【0015】このような遷移金属としては、好ましくはCo、Mn、Fe、Cu、Ni、Ti、V、Cr等の金属が挙げられ、中でもCoが好ましく用いられる。これらの金属の化合物としては、有機酸の塩が用いられる。このような有機酸としては例えば、ステアリン酸、アセチルアセトン酸、ジメチルジチオカルバミン酸、リノール酸、ナフテン酸が挙げられる。

【0016】また本発明の金属化合物としては、衛生的であること、無色であること、安価であること等の理由からアルミニウム化合物も用いることができる。

【0017】上記金属化合物は、高分子樹脂組成物中、金属原子重量で100ppm以上となる量を含有されることが好ましい。また、このような酸化触媒は高濃度に含有される程酸素バリア性の面では優れた効果を発揮するが、含有量が多すぎると急速な酸素吸収によりポリオレフィンが劣化し、シート等に成形した場合、白濁したり、強度が劣化したりする等の点から、高分子樹脂組成物に対し1000ppm以下で用いられることが好ましい。

【0018】本発明の酸素バリア性フィルムは、ポリオレフィン又はポリエステル中に金属化合物を含有するEVOHを分散することにより形成するが、この分散は接着剤樹脂等の相溶化材料を使用することなく行なう。すなわち、高分子樹脂組成物は、ポリオレフィン又はポリエステル中に金属化合物を含有するEVOHが溶け合うことなく島状に存在し、このことにより、ポリエステル又はポリオレフィンでEVOHを包みこみ水蒸気による劣化を防止し、更にEVOHを島状に配列することおよび金属化合物との反応による酸素吸収により酸素バ

リア性を向上せしめるものである。このような分散におけるポリオレフィン又はポリエステルとEVOHの混合比は重量比で好ましくは100:1~100:100である。

【0019】次に、上記の如く金属化合物を含有するEVOHをポリオレフィン又はポリエステルに分散して得た高分子樹脂組成物は押出成形法等により、フィルムに形成することができ、その厚みは好ましくは10~1000 $\mu\text{m}$ である。

【0020】本発明の酸素バリア性フィルムは好ましくは上記得られたフィルムを延伸して得られるが、延伸は1軸延伸又は2軸延伸のいずれでも行なうことができ、1軸延伸の場合は1軸延伸機で倍率1~10倍で行なうことが好ましく、2軸延伸の場合は、2軸延伸機、射出延伸成形機等により、縦1~10倍、横1~10倍の倍率で行なうことが好ましい。

【0021】本発明により厚さ1mmのポリエステルフィルムにおいては0.1~50 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ の酸素透過率を達成することが可能となる。

【0022】

【作用】本発明の構成、すなわち金属化合物を含有するEVOHをポリオレフィン又はポリエステル中に分散させることにより、又更に得られたフィルムを延伸し、ポリオレフィン又はポリエステル中に分散されたEVOHを配列させることにより、優れた酸素バリア性を奏する。更に分散によりEVOHをポリオレフィン又はポリエステルで包みこむことにより酸素バリア性の水蒸気による劣化を防止できる。

【0023】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。

【0024】実施例1

ステアリン酸Co (II) 200ppmを含有した、商品名エパールF101 (株) クラレ; エチレン含有率32モル%, ケン化度99%以上) をポリプロピレン:EVOH:Co=96:4:2 $\times 10^{-3}$  (重量比) の混合比でポリプロピレンB240 (三井石油化学 (株)); MI=0.5, 酸化防止剤なし) 中に分散したものを220℃の押出温度にて押出成形を行ない、厚み300 $\mu\text{m}$ のフィルムを得た。

【0025】実施例2

ステアリン酸Co (II) 200ppmを含有した、商品名エパールF101 (株) クラレ; エチレン含有率32モル%, ケン化度99%以上) をポリプロピレン:EVOH:Co=96:4:2 $\times 10^{-3}$  (重量比) の混合比でポリプロピレンB240 (三井石油化学 (株)); MI=0.5, 酸化防止剤なし) 中に分散したものを220℃の押出温度にて押出成形を行ない、厚み300 $\mu\text{m}$ のフィルムを得、次いで120℃の延伸温度にて2軸延伸成形を行ない、厚み50 $\mu\text{m}$ のフィルムを得た。延伸倍率は縦1.2倍、横3倍であった。

【0026】比較例1

実施例1において、ステアリン酸C<sub>18</sub>(II)を含有せしめなかった以外は実施例1と同様にしてフィルムを成形した。

【0027】比較例2

実施例2において、ステアリン酸C<sub>18</sub>(II)を含有せしめなかった以外は実施例2と同様にしてフィルムを成形した。

\*

25℃保存

	O <sub>2</sub> TR (cc/m <sup>2</sup> ・day・atm)				
	1日後	7日後	14日後	28日後	56日後
実施例1	330	290	220	135	80
実施例2	127	80	20	7	2
比較例1	332	328	327	325	326
比較例2	129	127	125	126	124

【0030】実施例3

ステアリン酸C<sub>18</sub>(II) 200ppmを含有した、商品名エバールF101(株)クラレ;エチレン含有率32モル%,ケン化度99%以上)をポリエチレンテレフタレート(PET):EVOH:C<sub>18</sub>=96:4:2×10<sup>-3</sup>(重量比)の混合比でRT543C(日本ユニベツト(株);PET)中に分散したものを、280℃の押出温度にて押出成形を行ない、厚み300μmのフィルムを得た。

【0031】実施例4

ステアリン酸C<sub>18</sub>(II) 200ppmを含有した、商品名エバールF101(株)クラレ;エチレン含有率32モル%,ケン化度99%以上)をポリエチレンテレフタレート(PET):EVOH:C<sub>18</sub>=96:4:2×10<sup>-3</sup>(重量比)の混合比でRT543C(日本ユニベツト(株);PET)中に分散したものを、280℃の押出温度にて押出成形を行ない、厚み300μmのフィルムを得、

\*【0028】上記実施例1,2および比較例1,2で得られた各フィルムについて経時酸素透過率(O<sub>2</sub>TR)の測定結果を表1に示す。測定はモコンOx-TRAN100(モダンコントロール社製)で25℃でおこなった。

【0029】

【表1】

次いで85℃の延伸温度にて2軸延伸成形を行ない、厚み50μmのフィルムを得た。延伸倍率は縦1.2倍、横3倍であった。

【0032】比較例3

実施例3において、ステアリン酸C<sub>18</sub>(II)を含有せしめなかった以外は実施例3と同様にしてフィルムを成形した。

【0033】比較例4

30 実施例4においてステアリン酸C<sub>18</sub>(II)を含有せしめなかった以外は実施例4と同様にしてフィルムを成形した。

【0034】上記実施例3,4および比較例3,4で得られた各フィルムについて経時酸素透過率(O<sub>2</sub>TR)の測定結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

25℃保存

	O <sub>2</sub> TR (cc/m <sup>2</sup> ・day・atm)				
	1日後	7日後	14日後	28日後	56日後
実施例3	9.1	4.8	1.8	0.5	0.3
実施例4	6.2	3.3	1.2	0.3	0.1
比較例3	9.3	9.2	9.3	9.1	9.4
比較例4	6.1	6.3	6.1	6.2	6.3

【0036】表1および表2から判る通り、実施例1、2、3および4の本発明の酸素バリアー性フィルムは、比較例1、2、3および4のフィルムが経時酸素透過率(O<sub>2</sub>TR)に殆んど変化がないのに比べて本発明であるフィルムのそれは経時的に酸素透過率が減少してお

り、本発明の酸素バリアー性フィルムは極めて優れた酸素バリアー性の特性を有している。

【0037】更に、本発明において、上記本発明の高分子樹脂組成物を成形加工することにより酸素バリアー性の高い包装材料を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/08	L D M	7107-4 J		
29/04				
31/04				
67/02	L P B	8933-4 J		
// C 0 8 L 23:02				
67:02				
(72)発明者 梅山 浩		(72)発明者 増田 直巳		
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内		東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内		